

岡山大工 正 本田和男 岡山工技セ 正 西田典秀
 岡山大院 学 ○岡田光正 岡山工技セ 川崎仁士
 岡山理大工 正 細川智生

1. 緒言

イオンプレーティングやスパッタ等で作製したTiN皮膜に発生する残留応力については、既にいくつかの検討がなされており^{1)~4)}、数GPaオーダーの圧縮応力の存在が報告されている。

ところで、TiNはN/Ti比で0.6~1.0前後の広い組成範囲を有し⁵⁾、その性質はN/Ti比で変化することも知られている⁶⁾。また、残留応力の発生にNイオンの打ち込みなどの機構が提案されており²⁾、皮膜中のN濃度は皮膜の残留応力に影響を及ぼす重要な因子の一つと考えられる。しかし、従来の報告には皮膜組成の影響を系統的に調べた例はほとんどみられない。

そこで本報告では、TiN皮膜の残留応力に及ぼす皮膜組成の影響を検討することを目的とした。併せて、成膜による基板の変形量より求めた残留応力値とX線応力測定法による測定値の比較を試みた。

2. 実験方法

2-1. 皮膜の作製方法

皮膜の作製には高周波イオンプレーティング装置を用い、RF電力600W、バイアス電圧-200V一定とし、基板温度は500℃とした。皮膜のN/Ti比の制御は、窒素導入圧を一定(6.67×10^{-2} Pa)とし、Tiの蒸発量を変化させることにより行った。また、一部酸素ガスを導入し酸素濃度の異なる皮膜も作製した。

皮膜の組成分析には、X線マイクロアナライザー(EPMA)を用い^{6)~7)}次式で皮膜の組成比(N/Ti比)を計算した。

$$N/Ti = N \text{ at\%} / Ti \text{ at\%}$$

基板には(111)に配向した市販のシリコンウェハー(2インチ径、0.5mm厚)を用いた。また作製した皮膜についてX線回折(Cu-K α)、硬さ測定を行った。硬さ測定はマイクロビッカース試験機を用い10gの荷重で圧痕を付けSEMにより写真撮影後、写真上で対角線長さを測定して行った。

2-2. 残留応力の測定

皮膜の残留応力の測定は、Glangらの方法⁸⁾(たわみ法)に従い基板の変形量より算出した。

ウェハーの曲率の測定は、表面粗さ計を用い半径方向の表面プロファイルをとることにより行った。また、ウェハー固有の曲率のため蒸着前と蒸着後のたわみを測定し(図1)、両者の差を求めそれをたわみ δ とした。そして、図2のように最小二乗法により放物線近似を行ったのち δ/ρ^2 を算出し、次式⁹⁾により応力値に換算した。

$$\sigma = \frac{E}{3(1-\nu)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \frac{\delta}{\rho^2} \quad (1)$$

ここで、E、 ν は基板の弾性定数、ポアソン比[Si(111): $(1-\nu)/E=4.338 \times 10^{-12}(\text{Pa}^{-1})$]で t_s 、 t_f はそれぞれ基板の厚さ、皮膜の厚さである。

尚、膜厚の測定は、SEMによる断面観察と表面粗さ計による段差測定を併用した。

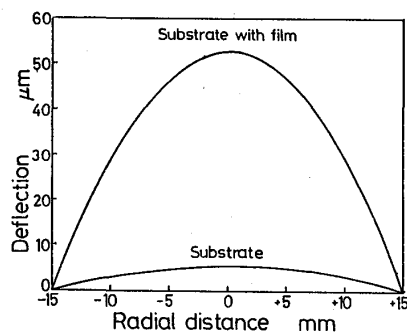


図1. 蒸着前後のSiウェハーのたわみ

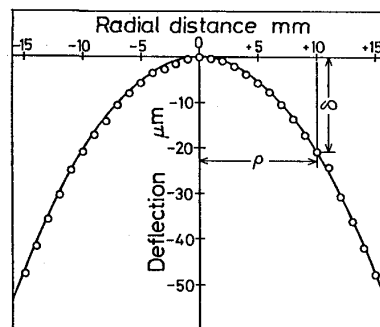


図2. たわみの放物線近似

比較のために行ったX線応力測定は、平行ビーム法による $\sin^2 \psi$ 法を用い表1の条件に従った。得られた回折強度曲線のピーク位置は1/4 価幅法を用いて決定し、最小二乗法により $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図の傾きMを求めた。

表1. X線測定条件

Method	Parallel-beam method
Characteristic X-ray	Co-K α
Diffraction plane	TiN(420)
Tube voltage	30 kV
Tube current	6 mA
Detector	S. C.
Radiation area	$5 \times 10 \text{ mm}^2$
Count range	200 cps
Time constant	32 sec
Chart speed	20 mm/min
Scan speed	1 deg/min

3. 実験結果及び考察

3-1. 残留応力に及ぼす膜厚の影響

化学量論組成(N/Ti 比=1)に近い皮膜が形成される条件下で作製した膜厚 $0.07\sim 5.0\mu m$ の皮膜の残留応力を図3に示す。皮膜の残留応力値はすべて圧縮の値として求められ、膜厚が小さくなるほど大きくなった。しかし、その変化は膜厚 $1.0\mu m$ 以下が大きく、膜厚 $0.07\mu m$ で $-6.3GPa$ 、 $0.4\mu m$ で $-3.8GPa$ の値を示した。一方、 $1\mu m$ 以上での変化は小さく、 $0.9\sim 5.0\mu m$ の膜厚変化に対し $-2.9\sim -1.0GPa$ であった。

膜厚が小さい皮膜で残留応力値が大きくなるのは、皮膜形成初期でひずみが大きくなることや、基板の影響が大きく現れていることを示唆しているものと考えられる。

以上の結果より、以下の実験では膜厚の影響を考慮して膜厚を $1.8\sim 2.8\mu m$ の範囲とした。

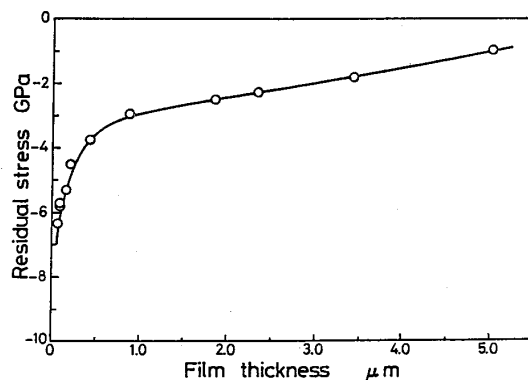


図3. 膜厚と残留応力の関係

3-2. 残留応力値に及ぼす N/Ti 比の影響

N/Ti 比の変化によって皮膜の生成相に変化が見られる(図4)。 N/Ti 比 $0.80\sim 1.05$ では、(200)に配向した TiN の回折線が得られ、 Ti_2N 、 Ti などのピークは認められなかった。 0.80 付近より N/Ti 比が減少すると Ti_2N の生成がみられ、 TiN と Ti_2N の混合組織となる(N/Ti 比 $=0.67$)。さらに N/Ti 比が小さくなることにより $\alpha-Ti$ の回折線が得られ、 Ti_2N と $\alpha-Ti$ の混合組織となる($N/Ti=0.41$)。

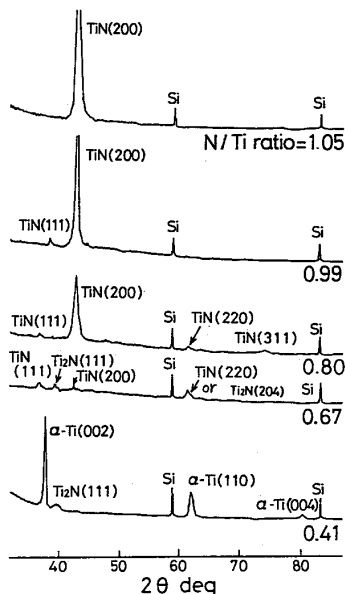


図4. TiN 皮膜のX線回折図形

図5に N/Ti 比による皮膜の残留応力値の変化を示す。 TiN 単相域で圧縮応力は、 $N/Ti=1$ を最大値としてその前後で減少した。

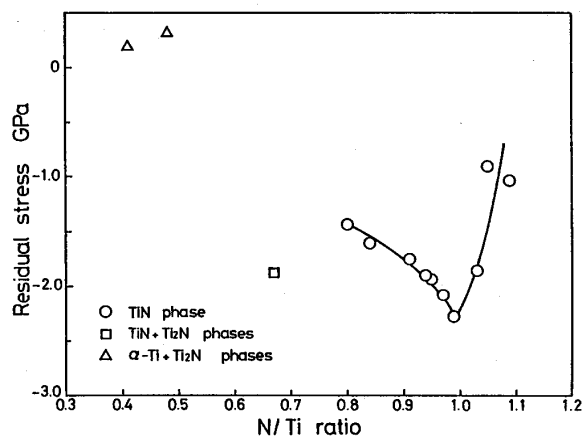


図5. N/Ti 比と残留応力の関係

図6に TiN 単相域での N/Ti 比と $TiN(200)$ 回折線半価幅との関係を示す。 N/Ti 比 $0.8\sim 1.2$ で残留応力と半価幅はよい対応を示し、応力の高い皮膜で半価幅は狭くなり、応力の低い皮膜で広がる傾向を示した。半価幅の広がり材料中の不均一ひずみに起因するものであり、 TiN 単相域において化学量論組成からずれることにより応力緩和が生じ、不均一ひずみにつながったものと思われる。

Ti_2N 相が析出する皮膜では再び圧縮応力が増加する傾向がみられ、 $Ti_2N+\alpha-Ti$ 相が共存する皮膜では圧縮応力は生じず $0.2\sim 0.3GPa$ の引張応力となった。

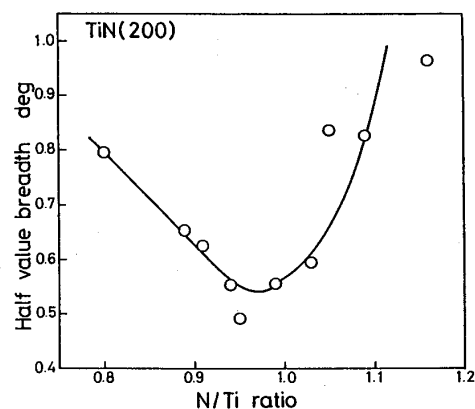


図6. N/Ti 比と $TiN(200)$ 回折線半価幅との関係

一方、皮膜硬さは残留応力と対応がみられ(表2)、残留応力値が大きい皮膜は高硬度、応力値が小さい皮膜は低硬度となる傾向が認められた。

表2. N/Ti 比と皮膜硬さの関係

N/Ti ratio	Phase	Hardness (Hv)
1.05	TiN	2180
0.99	TiN	2870
0.84	TiN	2210
0.67	$TiN + Ti_2N$	3130
0.41	$\alpha-Ti + Ti_2N$	1600

以上のように、 TiN 皮膜の残留応力値は N/Ti 比で大きく変化した。また応力値の変化は皮膜の生成相、硬さと密接な関連が認められた。

薄膜に生じる内部応力の発生原因として一般的に次の2つに大別される。

(1) 皮膜と基板の熱膨張係数の差による熱応力

(2) 皮膜の形成過程に起因する応力

しかし、TiN/Siの熱応力は引張りとなるため、(1)により本実験で生じた数GPaの圧縮応力を説明することはできない。したがって(2)に主な原因があると考えられる。

イオン窒化、侵食²³⁾などにより数GPaオーダーの圧縮応力の発生が報告されている。これらは材料表面に異種原子を侵入させる表面処理法であり、圧縮応力の発生はこの過程に基づき表面層の体積膨張であると説明されている。同様に、イオンプレーティングによるTiN皮膜形成時においても、Nイオンの打ち込みによる体積膨張が残留応力発生の原因となることが提案されている²⁴⁾。しかし、Nイオンの打ち込みによる体積膨張のみを考えると、残留応力はN濃度に比例して増加すると思われるが、本実験ではそのような結果は認められなかった。例えば、N/Ti≒1までは圧縮応力は増加しているが、N/Ti比が1を超えると圧縮応力は減少している。またTi₂N相析出域では圧縮応力は再び増加している。これより残留応力の発生は単純にN濃度のみによって説明することはできず、皮膜の生成相とも深くかかわっていることが確認された。

3-3. 皮膜の酸素濃度の影響

TiN皮膜形成時には酸素が不純物として混入し¹⁰⁾、皮膜の性質への関与が指摘されている。そこで、残留応力に及ぼす皮膜の酸素濃度の影響を検討した(図7)。

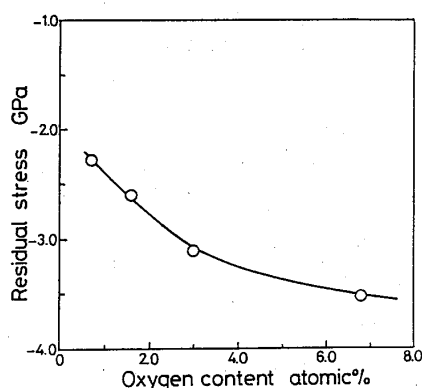


図7. 皮膜の酸素濃度と残留応力の関係
酸素添加の際、皮膜組成は(N+O)/Ti≒1とした。残留応力は膜内の酸素濃度が増加するに従い大きくなっている。残留応力の増加は酸素原子の固溶による皮膜体積の膨張と考えられる。

4. TiN皮膜の弾性定数の推定

皮膜の弾性定数は、X線応力測定の基本式である次式において変数が $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図の傾きMのみであることを利用して求めた。

$$\sigma = - \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cot \theta_0 \cdot M \quad (2)$$

ここでE、 ν はそれぞれ皮膜の弾性定数、ポアソン比であり、 θ_0 は無ひずみ状態での回折角である。

たわみ法により求めた残留応力 σ とX線応力測定法により求めた各皮膜のMを(2)式へ代入することによ

り $E/(1+\nu)$ を求めた。その結果を表3に示す。

表3. TiN皮膜の弾性定数の推定

N/Ti ratio	膜厚 (μm)	σ (GPa) (たわみ法)	M	$E/(1+\nu)$ (GPa)
1.03	1.9	-1.9	3.2	189
1.00	1.9	-2.5	4.5	188
0.99	2.3	-2.3	3.8	196
1.04	3.4	-1.8	5.3	113
0.97	5.0	-1.0	3.8	88

膜厚が $2\mu\text{m}$ 前後の $E/(1+\nu)$ は190GPa前後でよい一致を示すが、膜厚の増加によって小さくなった。この原因には、薄膜のためX線回折強度が十分に得られないことや、皮膜の応力勾配などの問題が考えられるが、詳細についてはさらに検討が必要と思われる。

5. まとめ

TiN皮膜の残留応力に及ぼす皮膜厚さならびに皮膜組成の影響を検討した。併せて、X線応力測定法と基板の変形量から求めた応力値の比較を行った。その結果、残留応力は膜厚に依存し膜厚が薄くなるほど応力値の増加がみられ $0.07\mu\text{m}$ で-6.3GPaの値を示した。しかし、 $0.9\sim 5\mu\text{m}$ での値は-2.9~-1.0GPaの範囲であった。同様に、残留応力はN/Ti比で変化した化学量論値(N/Ti比≒1,膜厚 $2.3\mu\text{m}$)で最大値-2.2GPaを示した。N/Ti比による残留応力の変化は、生成相及び皮膜硬さと密接な関係が認められた。また皮膜中への酸素の添加により残留応力の増加がみられた。TiN皮膜の $E/(1+\nu)$ は膜厚が $2\mu\text{m}$ 前後で約190GPaを示し膜厚の増加により小さくなる傾向を示した。

参考文献

- 1) L.Chollet, A.T.Perry; Thin Solid Films, 123, 23 (1985)
- 2) 鈴木寿, 松原秀彰, 松尾明, 渋谷邦夫; 日本金属学会誌, 49, 773, (1985)
- 3) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, 37, 346 (1986)
- 4) S.kanamori; Thin Solid Films, 136, 195 (1986)
- 5) Metals handbook (Vol.8), P332 (American Soc.Met, 1973)
- 6) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, 38, 483 (1987)
- 7) 戸谷恒夫, 加藤昭実, 榎本祐嗣; 真空, 25, 75 (1982)
- 8) R.Glang, R.A.Holmwood, R.L.Rosenfeld; Rev.Sci.Instrum.36.7 (1965)
- 9) 遠藤隆士, 河上譲, 森信儀; 第22回X線材料強度に関する討論会講演論文集 P69 (1985)
- 10) 西田, 横山; 金属表面技術, 36, 330 (1985)